

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-066445

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 11-143941

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1999

(72)Inventor : OGAWA NORIHIRO
TAKASAKI TAKAHIRO
SATO KAZUHIRO

(30)Priority

Priority number : 10141063
10161044Priority date : 22.05.1998
09.06.1998Priority country : JP
JP

(54) POLYMERIZED TONER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerized toner contg. a releasing agent which imparts anti-offsetting property, having a low fixing temp., adaptable to high-speed printing, suitable for a color toner, excellent in preservability and flowability and giving a high resolution good image and to provide its production method.

SOLUTION: A monomer compsn. for cores contg. at least a polymerizable monomer, a colorant and two or more releasing agents is prepd. The releasing agents include at least a releasing agent soluble in the polymerizable monomer for core and a releasing agent prepd. by dispersing a slightly water-soluble hydrophobic material in water and drying the resultant dispersion. The monomer compsn. for core is suspended in an aq. dispersive medium contg. a dispersion stabilizer and polymn. is carried out with a polymn. initiator at a polymn. temp. not exceeding the heat absorption peak temp. of the releasing agent soluble in the monomer for core measured in accordance with ASTM D3418-82 to form colored fine particles for cores. A polymerizable monomer for shells and a polymn. initiator are then added and polymn. is carried out to produce the objective polymerized toner having a core-shell structure.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-66445 ✓

(P2000-66445A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G 9/08	3 1 1	G 0 3 G 9/08	3 1 1
			3 6 5
9/087			3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-143941	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成11年5月24日(1999.5.24)	(72) 発明者	小川 徳大 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願平10-141063	(72) 発明者	高崎 貴裕 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(32) 優先日	平成10年5月22日(1998.5.22)	(72) 発明者	佐藤 一宏 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-161044		
(32) 優先日	平成10年6月9日(1998.6.9)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 重合トナー、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐オフセット性を持たせる離型剤を含有するトナーであって、低い定着温度をもち、高速印字に対応でき、カラートナーに好適で、かつ、保存性、流動性に優れ、高解像度で良好な画質を実現する重合トナー、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 離型剤として、少なくとも (a) コア用重合性単量体に可溶な離型剤と、(b) 難水溶性の疎水性材料を水に分散させて分散液とした後、乾燥して調製された離型剤との2種類を用い、更に、重合温度が

(a) コア用単量体に可溶な離型剤の A S T M D 3 4 1 8 - 8 2 によって測定される吸熱ピーク温度以下の温度下、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、2 種以上の離型剤を含有するコア用単量体等組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア用着色微粒子を製造し、更に、シェル用重合性単量体と重合開始剤を添加し、重合することによってコア-シェル構造を有する重合トナーを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくともコア用重合性単量体、着色剤、及び離型剤を含有するコア用単量体等組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア用着色微粒子を製造し、更に、シェル用重合性単量体を添加し、重合することによって製造されるコア-シェル構造の重合トナーであって、

前記離型剤が、(a) コア用重合性単量体に可溶な離型剤と、(b) 難水溶性の疎水性材料を水に分散させて分散液とした後、乾燥して調製された離型剤とであることを特徴とする重合トナー。

【請求項2】 (a) コア用重合性単量体に可溶な離型剤が、重合トナー中で、トナー断面の球形度に対する離型剤断面の球形度比が1.0~1.5、離型剤断面の最大長径が、同一トナーの最大長の長径の0.3~0.7倍で存在することを特徴とする請求項1記載の重合トナー。

【請求項3】 (a) コア用重合性単量体に可溶な離型剤と、(b) 難水溶性の疎水性材料を水に分散させて分散液とした後、乾燥して調製された離型剤との割合が重量比基準で(a)/(b)=99/1~50/50である請求項1または2記載の重合トナー。

【請求項4】 分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、及び2種以上の離型剤を含有するコア用単量体等組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア用着色微粒子を製造し、更に、シェル用重合性単量体を添加し、重合することによってコア-シェル構造を有する重合トナーを製造する方法であって、前記離型剤として、少なくとも(a) コア用重合性単量体に可溶な離型剤と、

(b) 難水溶性の疎水性材料を水に分散させて分散液とした後、乾燥して調製された離型剤との2種類を用い、更に、重合温度が(a) コア用重合性単量体に可溶な離型剤のASTM D3418-82によって測定される吸熱ピーク温度以下の温度であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の重合トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合トナーとその製造方法に関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するための重合トナーとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において形成される静電潜像は、先ず、現像剤により現像され、次いで、形成された現像剤像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。

【0003】これらの装置で用いられるトナーは、一般

に、粉碎トナーと重合トナーのふたつに大別される。前者は、熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を熔融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉碎、分級することにより製造されるトナー

(粉碎法トナーともいう)である。後者は、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を均一に溶解または分散せしめた単量体等組成物を、分散安定剤を含有する水または水を中心とする水系分散媒体中に投入し、液滴粒子の粒径が一定になるまで攪拌し、ここに重合開始剤を添加し、さらに高せん断力を有する混合装置を用いて分散し、該単量体組成物を微小な液滴として造粒した後、重合して得られるトナー(重合法トナーともいう)である。

【0004】粉碎トナーは粒径が不均一であるため、トナーの流動性、摩擦帯電性等に大きく影響し、また、小粒径化が困難であると言われている。一方、重合法トナーは、極めてシャープな粒径分布で小粒径トナーが得られ、良好な電気特性、優れた解像度が期待できる。

【0005】さらに近年では、トナーが使用される電子写真方式の複写機、プリンター等において、消費電力の低減化が図られている。電子写真方式の中で、特にエネルギーを消費する工程は、感光体から紙などの転写材上にトナーを転写した後、定着する際のいわゆる定着工程である。一般に、定着のために150℃以上の熱ロールが使用され、そのエネルギー源として電気が使われている。この熱ロール温度を下げることで、省エネルギーの観点より求められている。また、複写枚数の高速化、印字枚数の高速化が画像形成装置の複合化、パーソナルコンピュータのネットワーク化が進む中で強く要求されてきている。こうした高速複写機や高速プリンターにおいては、短時間定着が必要になっている。

【0006】トナーの設計において、こうした画像形成装置よりの要求に応えるには、トナーのガラス転移温度を低下させれば良いが、ガラス転移温度を低下させると、トナーの保存中、あるいはトナーボックス中でトナーがブロッキングを起して、凝集体となり、保存性の悪いトナーになる。

【0007】電子写真方式によるカラートナーの場合、通常3から4色のカラートナーを現像し、転写材に一度に、あるいは3から4回分けて転写し、その後定着をしている。このことから、白黒画像に比べ定着するトナーの層厚が厚くなり、また、重なる色が均一に熔融することが要求される。そのためには、トナーの定着温度付近での熔融粘度を従来のものと比べて低く設計する必要がある。トナーの熔融粘度を低くする手法としては、従来のトナー用樹脂に比べて、分子量を低くしたり、ガラス転移温度を下げる等の手法があるが、いずれの手法を採用する場合でも、やはりブロッキングを起し易く、保存性の悪いトナーになる。

【0008】このように、トナーの定着温度の低下、印

字速度の高速化およびカラー化に対応できる手法と保存性とは逆の相関関係にあるが、この逆の相関関係を解決する手法として、従来より、トナー粒子をガラス転移温度の高いポリマーで被覆したコアシェル構造の重合トナー、いわゆるカプセルトナーが提案されている。

【0009】ところで、粉碎トナー、重合トナー共に、加熱・加圧による定着工程をもつ画像形成方法においては、加熱ローラー等の加熱体の表面にトナーの一部が付着して、後続の転写紙等に定着されるオフセット現象の問題を抱えている。この問題を解決するために、重合平均分子量1000～45000のポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、脂肪酸部分ケン化エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、パラフィンワックス、多価アルコールエステル、脂肪酸アミドなどをオフセット防止剤として用いることが提唱されている（特開昭56-87051号公報）。オフセット防止材（離型剤ともいう）は、通常は、均一にトナー粒子内部に取り込まれて、定着工程で加温・加圧されトナー粒子表面へと移行してその機能を発揮する。トナー粒子表面に離型剤を付着させる方法には、トナーの流動性低下や画像の低下が指摘されている。

【0010】離型剤は、通常、重合トナー製造に際して用いる重合性単量体中で、均一に分散されて使用されるが、分子量の高いオレフィン系の離型剤は分散が困難である。また、低分子量のパラフィン等の離型剤は単量体に溶解されて、均一に分散されるが、トナー粒径の単量体液滴を安定して製造するのが困難であり、こうした種々の問題は小粒径のカプセル構造を有する重合トナーほど大きな問題となった。実際、懸濁重合によってトナーを製造する場合、これらのオフセット防止剤では十分な効果が得られないことが問題とされている。特開昭60-230663号公報においては、離型剤を更に細かくする方法として、サンドミルで粉碎する方法が提示されている。

【0011】しかしながら、離型剤をこうした湿式粉碎機でトナー粒径以下まで粉碎することは大変時間と手間を要するばかりでなく、微細化に限度があり、粒径分布が広がるためトナー内に均一に取り込ませることが困難であった。このほか、離型剤であるポリオレフィンワックスを重合温度以上に加温して溶融し、重合性単量体中に均一分散させた後、重合温度まで温度を下げて当該ワックスを析出させる方法が特開昭63-173067号公報に提唱されている。しかし、ワックスを溶解させる温度では重合性単量体組成物の液滴が小さくできないため、現在の微細画像を実現するトナーの製造には適さない。これは、当該公報の実施例にて得られているトナーの粒径は10 μ m前後であることから伺える。

【0012】特開平6-161144号公報は、常温で固形、かつ重合性単量体に不溶のいわゆるワックス類を離型剤として重合性単量体100重量部当たり1～7重

量部の割合で混合して重合させたトナーであって、トナー粒径とその内部に取り込まれたワックス粒径との関係を規定したトナーが、ワックスの分離がなく、フィルミングやブラックスポット、かぶりのない画質に優れたトナーであることを示している。しかしながら、ここで提唱されているトナーは、離型剤量が少なく十分な定着性は必ずしも期待できないものであった。

【0013】また、一方で、特開平5-197193号公報には、離型剤またはそれを含む層の外側にさらに高軟化点樹脂層を有するトナーが、流動性に優れ、低温での定着性に優れたトナーとして紹介されている。この公報の記載によれば、トナーの製造において、重合性単量体に不溶の離型剤の融点（軟化点）以上の温度で重合を行っているが、このような重合方法では離型剤は重合時に必ずしもトナー内部に球形で存在せず、粒子表面にも露出する。当該公報では、このような問題を解消するために高軟化点樹脂層（B層）を厚くしているが、このようなトナーでは定着性が不十分となる。また、重合性単量体に不溶の離型剤は定着性が不十分であり、定着性を得るために、離型剤を当該公報実施例に記載されているほどに大量に用いると、光沢過剰となり良好な画質が得られないという問題もあった。

【0014】特開平6-242633号公報では、離型剤のエマルジョンを重合性単量体と共に重合開始剤存在下で重合させてトナーを製造する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法は有機溶剤存在下でのトナー粒子の製造方法において、離型剤をエマルジョン化して使用することの提案である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、我々は、有機溶剤に代えて水系媒体を用いて懸濁重合するトナーの製造方法に、エマルジョン化した離型剤を使用したところ、トナー粒子の粒径がそろわず、保存性に劣るトナーしか得ることができないとの知見を得た。このように微細化された離型剤は、精細画像に適した微細トナー粒子の製造に欠かすことのできない要素となっているが、微細トナー粒子の経済的な製造に最適な水系分散媒体を用いた懸濁重合トナーの製造方法において、十分な耐オフセット性や保存安定性を与える離型剤は得られていないというのが現状であった。

【0016】そこで本発明の目的は、耐オフセット性を持たせる離型剤を含有するトナーであって、低い定着温度による高速印字に対応でき、カラートナーに好適で、かつ、保存性、流動性に優れ、高解像度を可能にする微細粒子で良好な画質を実現する重合トナー、およびその製造方法を提供することにある。

【0017】かかる従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、本発明者らは、懸濁重合法によりカプセルトナー粒子を製造する方法であって、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量

10

20

30

40

50

体、着色剤及び離型剤を含有するコア用単量体等組成物を懸濁重合することにより、コア用着色微粒子を製造し、更に、シェル用重合性単量体を添加し、重合することによって製造されるコア-シェル構造を有する重合トナーにおいて、特定の2種類以上の離型剤を併用するとこれらの問題が解決することを見だし、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0018】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくともコア用重合性単量体、着色剤、及び離型剤を含有するコア用単量体等組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア用着色微粒子を製造し、更に、シェル用重合性単量体を添加し、重合することによって製造されるコア-シェル構造の重合トナーであって、前記離型剤が、(a) コア用重合性単量体に可溶性離型剤と、(b) 難水溶性の疎水性材料を水に分散させて分散液とした後、乾燥して調製された離型剤とであることを特徴とする重合トナーが提供され、好ましくは離型剤aが、当該重合トナー中で、トナー断面の球形度に対する離型剤断面の球形度比が1.0~1.5、離型剤断面の最大長径が、同一トナーの最大長の長径の0.3~0.7倍で存在することを特徴とする前記重合トナー、より好ましくは離型剤aと、離型剤bとの割合が重量比基準で(a)/(b)=99/1~50/50である前記重合トナーが提供される。

【0019】また、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、2種類以上の離型剤を含有するコア用単量体等組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア用着色微粒子を製造し、更に、シェル用重合性単量体を添加し、重合することによってコア-シェル構造を有する重合トナーを製造する方法であって、前記離型剤として、少なくとも離型剤aと離型剤bとの2種類を用い、更に、重合温度が(a) コア用重合性単量体に可溶性離型剤のASTM D3418-82によって測定される吸熱ピーク温度以下の温度であることを特徴とする前記重合トナーの製造方法が提供される。

【0020】また、本発明によれば、以下のような好ましい実施態様が提供できる。

(1) 上記の離型剤aが、多官能エステル化合物である前記の重合トナー。

(2) 上記の離型剤aが、ペンタエリスリトールと炭素数10~30個のカルボン酸からなるものである前記の重合トナー。

(3) 前記多官能エステル化合物が、ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、及びペンタエリスリトールテトララウレートからなる群より選択される1以上の化合物である前記の重合トナー。

(4) 前記離型剤bが、水に難水溶性の疎水性材料を分散させて分散液とした後、乾燥したものを用い、かつ、当該離型材料が、ASTM-D3418-82によって測定される吸熱ピーク温度が30~200℃のものあることを特徴とする前記重合トナー。

(5) 難水溶性の疎水性材料がフィッシュアトロプシフックスである前記重合トナー。

(6) 離型剤bが、ASTM-D3418-82によって測定される吸熱ピーク温度が30~200℃である疎水性化合物を離型材料として水に分散させて分散液とした後、乾燥したトナー用離型剤である前記重合トナー。

(7) 水に分散された難水溶性の疎水性材料の体積平均粒径が2μm以下である、前記重合トナー。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明のトナーは、懸濁重合法により製造されるトナーの一つであり、コア-シェル構造を有する重合トナーであって、離型剤が、離型剤a、即ちコア用単量体に可溶の離型剤と、離型剤b、即ち離型材料を水に分散させて分散液とした後、乾燥して調製された離型剤とを含有することを特徴とする重合トナーである。このようなトナーは、懸濁重合法によるカプセルトナーを製造する方法であればよく、例えば2段重合法によって製造することができる。

【0022】2段重合法は、具体的には、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、離型剤aおよびbを含有するコア用単量体等組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア用着色微粒子を製造し、更に、シェル用重合性単量体と重合開始剤を添加し、重合することによってコア-シェル構造を有する重合トナーを製造する。この際、離型剤aのASTMD3418-82によって測定される吸熱ピーク温度以下に重合温度を設定するのが特に好ましい。この方法によれば、実質的にトナー表面に離型剤がブリードせず、トナー粒子内部に球形またはそれに準ずる形状で存在する本発明のトナーが、極めて効率よく得られる。

【0023】離型剤aの吸熱ピークと重合温度との差は、離型剤aが反応系内で溶融しない限り特に制限されないが、通常0.5~60℃、好ましくは1~50℃、より好ましくは2~45℃である。離型剤の吸熱ピーク温度が高い(70℃以上)ものでは重合温度との差が大きくても、重合温度自体が十分に高いので反応が効率よく進行するが、吸熱ピーク温度がさほど高くない(70℃未満)場合には、余り重合温度を下げすぎると、重合反応の進行が遅くなるので、吸熱ピーク温度と重合温度との差は小さめになる。なお、ここで重合温度とは、少なくともコア粒子を製造する際の重合温度であり、好ましくはトナー粒子製造に係わる重合反応時および後処理における温度をいう。

【0024】(離型剤a) 本発明で用いられる離型剤aは、通常トナーの離型剤aとして用いられるもののうち、コア用重合性単量体に可溶なものである。ここで、コア用重合性単量体に可溶とは、25℃で、コア用重合性単量体100gに対して3g以上、好ましくは5g以上溶解することを言い、コア用単量体の主成分である重合性単量体に25℃で可溶で、軟化点(又は融点)がコア用単量体の重合温度よりも高いものが、トナー単量体中で離型剤aの形状を球形化させ、重合後もトナー表面にブリードさせないのが好ましい。離型剤aとして、10度、コア用重合性単量体中で離型剤の融点以上に加温させることによって、コア用重合性単量体中での球形化は可能である。しかしながら温度を下げる段階とコア用単量体が重合する段階で、トナー表面にブリードし易いため、コア用重合性単量体に非可溶性の離型剤では本発明の十分な効果は得られない。

【0025】こうした離型剤aとしては3官能以上のアルコールとカルボン酸との縮合物である多官能エステル化合物が好ましい。縮合は常法に従って行えばよく、カルボン酸は反応性を高めるためにカルボン酸ハライドとして反応に供しても良い。

【0026】3官能以上のアルコールとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、ペンタグリセロールなどの脂肪族アルコール；フロログルシトール、クエルシトール、イノシトールなどの脂環式アルコール；トリス(ヒドロキシメチル)ベンゼンなどの芳香族アルコール；D-エリトロース、L-アラビノース、D-マンノース、D-ガラクトース、D-フルクトース、L-ラムノース、サッカロース、マルトース、ラクトース、等の糖；エリトリット、D-トレイット、L-アラビット、アドニット、キシリットなどの糖アルコールなどを挙げることができる。これらのうち、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールが好適である。

【0027】カルボン酸としては、酢酸、酪酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸、アラキジン酸、セロチン酸、メリシン酸、エリカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘニル酸、テトラ酸、キシメニン酸などの脂肪族カルボン酸；シクロヘキサカルボン酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸などの脂環式カルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸などの芳香族カルボン酸等を挙げることができる。これらのうち、炭素数10~30個、好ましくは13~25個のカルボン酸、特に該炭素数の脂肪族カルボン酸、より具体的にはパルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸が好適

である。

【0028】本発明に用いる多官能エステル化合物において、3官能以上のアルコールと結合する複数のカルボン酸が、異なるものであっても、同じものであってもよいが、好適には、複数のカルボン酸中の炭素数の最大値と最小値との差が9以下、好ましくは5以下のものである。具体的には、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールテトララウレート、ジペンタエリスリトールヘキサラウレート、グリセロールトリアラキン酸などを挙げることができる。

【0029】(離型剤b) 本発明で用いられる離型剤bは、通常トナーの離型剤として用いられる難水溶性の疎水性材料(以下、離型材料という)を水に分散させてエマルジョンとした後、乾燥したものであるが、コア用重合性単量体100gに対して3g未満、好ましくは2g以下、より好ましくは1g以下しか溶解しない疎水性化合物が挙げられ、具体的には、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類や分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレンおよびこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレンおよびこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトリラクトムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロブッシュワックスなどの合成ワックス；など1種あるいは2種以上が例示される。

【0030】これらのうち、合成ワックス(特にシェル・MDS社製の商品名「FT-100」、「FT-0030」、「FT-0050」、「FT-0070」、「FT-0165」、「FT-1155」、「FT-60S」などや、サゾール社製の商品名サゾールワックスなどといったフィッシュアトロブッシュワックス)や低分子量ポリプロピレンワックスの「ビスコール660P」、「ビスコール550P」(何れも商品名；三洋化成社製)やマイクロクリスタリンワックスの「Hi-Mic-3090」(日本精蝾社製)などが好ましく、なかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30~200℃、好ましくは50~180℃、60~160℃の範囲にあるものが特に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。

【0031】本発明においては、このような離型材料

を、常法により水に懸濁してエマルジョンを得、その後、これを乾燥して離型剤bとする。エマルジョンの調製方法は一般的なポリマーの水懸濁液の調製方法と同じ方法が使用でき、例えば離型材料を乳化剤を含む水中に投入、攪拌してエマルジョン化してもよいし、離型材料を乳化剤を含む水中で加熱溶解してエマルジョン化してもよい。分散方法の具体的な方法は、まず反応容器に水を入れ、離型材料を水に対して5～50重量%、好ましくは5～30重量%になるように添加し、更に必要に応じて水に対して0.05～10重量%、好ましくは0.5～5重量%の乳化剤、老化防止剤0.01重量部あるいは窒素を封入して、加熱し、離型材料の融点より少なくとも10℃以上になるようにして強制攪拌しながら加温し、離型材料が溶解、乳化後、冷却する方法が挙げられる。乳化剤を用いると離型材料が微細になるので好ましい。強制攪拌する装置としてはホモミキサー、ディスペルミキサー、ホモジナイザー等が用いられる。

【0032】乳化剤は、水に溶解して表面張力を下げる種々の界面活性剤を用いることができる。その具体例は以下の通りである。ノニオン系のものとしては、ポリオキシエチレン(10)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(15)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(20)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(25)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(30)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(35)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(40)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(10)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(15)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(25)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(30)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(35)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(40)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(10)オレイルエーテル、ポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル、ポリオキシエチレン(20)オレイルエーテル、ポリオキシエチレン(25)オレイルエーテル、ポリオキシエチレン(30)オレイルエーテル、ポリオキシエチレン(35)オレイルエーテル、ポリオキシエチレン(40)オレイルエーテル、ポリオキシエチレン(9)ノニルフェノール、ポリオキシエチレン(15)ノニルフェノール、ポリオキシエチレン(20)ノニルフェノール、ポリオキシエチレン(25)ノニルフェノール、ポリオキシエチレン(30)ノニルフェノール、ポリオキシエチレン(35)ノニルフェノール、ポリオキシエチレン(40)ノニルフェノール、等が用いられ常温で固体のものが特に好ましい。尚、()内はカーボン数である。

【0033】アニオン系のものとしては、モルホリンとラウリル酸、パルチミン酸、ステアリル酸、オレイン酸等との石鹼、メチルモルホリンとウラリル酸、パルチミ

ン酸、ステアリル酸、オレイン酸等との石鹼、エチルモルホリンとウラリル酸、パルチミン酸、ステアリル酸、オレイン酸等との石鹼、等が挙げられる。

【0034】前述した離型材料のエマルジョン化によって得られた離型材料分散液は、次に乾燥され、本発明で用いる離型剤bとなる。乾燥条件は、離型材料に応じて任意に設定することができるが、通常、30～45℃で、好ましくは30～40℃、更に好ましくは30～35℃で減圧乾燥するのがよい。乾燥時間は、105℃、1時間の乾燥で乾燥前後の温度重量差(heat loss)が5%以下、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下、特に好ましくは0.3%以下となるまでである。あるいは離型材料の融点よりも低い温度でスプレー乾燥してもよく、また循環式乾燥機、例えばセイシン企業のフラッシュジェットドライヤーやサーマルジェットドライヤー等を用いることもできる。

【0035】本発明で用いられる離型剤bは、重合性単量体に混合して直ちに重合しても良いが、更にトナー製造に用いる1以上の単量体(例えばスチレン単量体など)の、全部または一部と混合して、ビーズミルなどで粉碎し、SALD-2000J(島津製作所社製)によって測定される体積平均粒径が、2μm以下、好ましくは1.5μm以下、更に好ましくは1μm以下、0.05μm以上になるまで粉碎するとよい。粉碎に際して用いる単量体の量は、離型剤bの5～15倍(重量基準)、好ましくは8～12倍である。また、離型剤bの粒径分布が狭いと重合性単量体組成物の液滴が安定し、更にトナーの保存性も向上する。液滴の安定は、SALD-2000J(島津製作所社製)によって測定される体積平均粒径D_vと個数平均粒径D_pとの比D_v/D_pで表わされる粒径分布が1.0～3.0、好ましくは1.0～2.5、より好ましくは1.0～2.0であるとき得られる。

【0036】(コア粒子の製造方法)コア粒子の製造は、上述した離型剤aおよびb(以下、まとめて単に離型剤ということがある)を用い具体的には以下の方法により製造することができる。離型剤量は、重合性単量体100重量部に対して0.1～25重量部、好ましくは0.5～20重量部程度である。離型剤aと離型剤bの併用の比率は、重量基準で通常99/1～50/50、好ましくは95/5～55/45、より好ましくは90/10～60/40である。この比率で用いることによって、特に優れた定着性と耐オフセット性を得ることができる。更に、これらの離型剤の他に、通常使用される、離型剤a及びb以外のものを離型剤として併用することもできる。併用の割合は、重合性単量体100重量部に対して、通常10重量部以下、好ましくは5重量部以下であり、かつ離型剤の量に対して50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。

【0037】コア用重合性単量体中に、着色剤、離型剤、帯電制御剤、その他の添加剤等のコア用原材料をビーズミル等の混合分散機で混合し、分散安定剤を含有する水媒体中に分散させ、懸濁液を攪拌し、液滴を形成する。離型剤は、aとbとをそれぞれ別々に任意の順番で添加しても良いし、両者をあらかじめ混合したものを添加しても良い。次いでそこに重合開始剤を添加し、更に液滴をトナーの大きさまで小さくなるように造粒しコア粒子を得る。造粒の方法は、特に限定されないが、高速回転する回転子と、それを取り囲み且つ小孔または櫛歯を有する固定子との間隙に流通させる方法が好適である。

【0038】単量体組成物分散液の分散状態は、単量体組成物の液滴の体積平均粒径が、1~10 μ m、好ましくは2~9 μ m、より好ましくは3~8 μ mの状態である。液滴の粒径が大きすぎると、トナー粒子が大きくなり、画像の解像度が低下するようになる。液滴の体積平均粒径/数平均粒径は、1~3、好ましくは1~2である。該液滴の粒径分布が広いと転写不良が生じ、かぶり、フィルミングなどの不具合が生じるようになる。液滴は、好適には、その体積平均粒径 $\pm 1\mu$ mの範囲に30体積%以上、好ましくは50体積%以上存在する粒径分布のものである。

【0039】また、本発明においては、前記単量体組成物分散液を得た後、重合反応器に仕込み、重合することが好ましい。具体的には、分散液調製用の容器でコア用単量体組成物を水媒体に添加して単量体組成物分散液を調製し、当該単量体組成物を別の容器（重合反応用容器）に移送し、該容器に仕込み、重合する。従来の懸濁重合法のごとく、分散液を重合反応器で得、そのまま重合反応をさせる方法では、反応器内にスケールが生じ、粗大粒子が多量に生成しやすくなる。

【0040】油溶性開始剤の添加時期は、コア用重合性単量体中に、着色剤、離型剤、帯電制御剤、その他の添加剤を添加し、ビーズミル等により均一に分散させた単量体等組成物を調製し、次いで、この混合液を水系分散媒体中に投入し、良く攪拌して、液滴粒子が均一になってから油溶性重合開始剤を添加、混合して、さらに高速回転せん断型攪拌機を用いて、トナー粒子に近い粒径まで造粒した後、5~120 $^{\circ}$ Cの温度で、好ましくは35~95 $^{\circ}$ Cの温度で懸濁重合する。これより低い温度では、触媒活性が高い重合開始剤を用いることになるので、重合反応の管理が困難になる。逆にこれより高い温度では、離型剤がトナー表面にブリードし易く成るので、保存性が悪くなる。

【0041】（コア用重合性単量体）本発明に用いるコア用重合性単量体の最も好ましい例として、モノビニル系単量体を挙げることができる。具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、

アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル系単量体が挙げられる。これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体またはアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体が、好適に用いられる。

【0042】本発明に用いるコア用重合性単量体は、ガラス転移温度が、通常60 $^{\circ}$ C以下、好ましくは、40~60 $^{\circ}$ Cの重合体を形成しうるものである。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなり、低すぎると、保存性が低下する。通常、コア用単量体は1種または2種以上を組み合わせて使用することが多い。

【0043】使用する単量体が1種類の場合には、当該単量体から形成されるホモポリマーのT_gを、本発明における重合体のT_g（計算T_g）と定義する。例えば、ポリスチレンのT_gは、100 $^{\circ}$ Cであるから、スチレンを単独で使用する場合には、該単量体は、T_gが100 $^{\circ}$ Cの重合体を形成するという。使用する単量体が2種類以上あって、生成する重合体がコポリマーの場合には、使用する単量体の種類と使用割合に応じて以下の式に従ってコポリマーのT_gを算出する。

$$100/T_g = W1/T1 + W2/T2 + W3/T3 + \dots$$

ただし、

T_g：共重合体のガラス転移温度（絶対温度）

W1、W2、W3……：共重合体組成物中における特定の単量体の重量（%）

T1、T2、T3……：その単量体からなるホモポリマーのガラス転移温度（絶対温度）

【0044】更に架橋性単量体を用いることはホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カ

10

20

30

40

50

ルボン酸エステル；N、N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、コア用単量体100重量部当たり、0～2.0重量部、好ましくは、0.1～1.0重量部である。

【0045】(分子量調整剤) 必要に応じて用いられる分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0046】(滑剤・分散助剤) 本発明においては、着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸あるいはNa、K、Ca、Mg、Zn等の金属からなる脂肪酸金属塩、シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000～1/1程度の割合で使用される。

【0047】(帯電制御剤) 本発明で用いられる帯電制御剤は、一般的に用いられる正帯電性又は負帯電性の帯電制御剤を用いることが可能である。例えば、カルボキシル基又は含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシン等が挙げられる。より具体的には、スピロンブラックTRH(保土谷化学社製)、T-77(保土ヶ谷化学社製)、ボントロンS-34(オリエント化学社製)、ボントロンE-84(オリエント化学社製)、ボントロンN-01(オリエント化学社製)、コピーブルー-PR(ヘキスト社製)、4級アンモニウム塩含有樹脂、スルホン酸基含有樹脂等の帯電制御樹脂を挙げることができる。上記帯電制御剤は、コア用単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部を用いる。

【0048】(コア用重合開始剤) ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス-2-メチル-N-1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサノカルボニトリル)等のアゾ化合物；イソブチルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3,5,5'-トリメチルヘキサノイルパーオキサイ

ド；等のジアシルパーオキサイド系、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルエチルパーオキシ)ジカーボネート、ジ-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート；等のパーオキシジカーボネート類、(α 、 α -ビス-ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1',3,3'-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、メチルエチルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート等の過酸化物類などを例示することができる。

【0049】また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。これらのうち、油性ラジカル開始剤、特に、10時間半減期の温度が40～80℃、好ましくは45～80℃で且つ分子量が300以下の有機過酸化物から選択される油性ラジカル開始剤、特にt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートやt-ブチルパーオキシネオデカノエートが臭気などの揮発成分による環境破壊が少ないことから好適である。

【0050】トナー製造のための重合開始剤の使用量は、水媒体基準で通常、0.01～3重量%である。0.01重量%未満では、重合速度が遅く、3重量%超過では、分子量が低くなるので好ましくない。

【0051】(マクロモノマー) また、本発明では、保存性、オフセット性と低温定着性とのバランスを良くするためにマクロモノマーを単量体として用いることが好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が小さいものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するようになる。逆に数平均分子量が大きいものを用いると、マクロモノマーの溶融性が悪くなり、定着性が低下するようになる。

【0052】マクロモノマーは、前記モノビニル系単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものが好適である。なお、マ

10

20

30

40

50

クロモノマーのT_gは、通常の示差熱計(DSC)等の測定機器で測定される値である。

【0053】本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー、特開平3-203746号公報の第4頁～第7頁に開示されているポリマー末端に重合性二重結合を有し、任意の繰り返し構造単位を有するものなどを挙げることができる。

【0054】これらマクロモノマーのうち、高いガラス転移温度を有する、特にスチレン及びメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを組み合わせ重合して得られる重合体が、本発明に好適である。マクロモノマーを使用する場合、その量は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01～1重量部、好適には0.03～0.8重量部である。

【0055】(着色剤) 黒色着色剤として、カーボンブラック、ニグロシンベースの染料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40nmであるものを用いると良好な画質が得られ、またトナーの環境への安全性も高まるので好ましい。カラートナー用着色剤としては、ネフトールイエロS、ハンザイエロG、C. I. ピグメントイエロ、C. I. バットイエロ、エオシンレーキ、C. I. ピグメントレッド、C. I. ピグメントバイオレット、C. I. バットレッド、フタロシアニンブルー、C. I. ピグメントブルー、C. I. バットブルー、C. I. アシッドブルー等が挙げられる。これら着色剤は、ビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。

【0056】(分散安定剤) 本発明に用いる分散安定剤は、難水溶性金属化合物のコロイドを含有するものが好適である。難水溶性金属化合物としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、などの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、などの炭酸塩；りん酸カルシウムなどのりん酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄の金属水酸化物；等を挙げることができる。これらのうち、難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性向上するので好適である。

【0057】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に

水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0058】本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D₅₀(個数粒径分布の50%累積値)が0.5μm以下で、D₉₀(個数粒径分布の90%累積値)が1μm以下であることが好ましい。

【0059】分散剤は、前記の単量体組成物100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用される。この割合が0.1重量部より少ないと、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、20重量部を越えると、水溶液粘度が大きくなって、重合安定性が低くなる。

【0060】本発明においては、必要に応じて、水溶性高分子を含有する分散剤を用いることができる。水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等を例示することができる。本発明においては、界面活性剤を使用する必要は無いが、帯電特性の環境依存性が大きくならない範囲で懸濁重合を安定に行うために使用することができる。

【0061】本発明のトナーの製法によって、コア粒子の体積平均粒径が、通常、1～10μm、好ましくは2～9μm、より好ましくは3～8μmが得られる。また、体積平均粒径(d_v)／個数平均粒径(d_p)が、通常、1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下のものが得られる。

【0062】本発明において重合体粒子は、前記コア粒子にシェル用重合性単量体を重合して得る。

【0063】(シェル用重合性単量体) 本発明において用いるシェル用重合性単量体は、コア粒子を構成する重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を得るものである。シェル用重合性単量体を組成する単量体として、スチレン、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。シェル用重合性単量体から得られる重合体(以下、シェル用重合体ということがある)は、そのガラス転移温度が少なくともコア粒子用単量体からなる重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設計する必要がある。シェル用重合体のガラス転移温度は、重合トナーの保存安定性を向上させるために、通常、50℃超過120℃以下、好ましくは60℃超過110℃以下、より好ましくは80℃超過105℃以下である。コア粒子を形成する重合体とシェル用重合体との間のガラス転移温度の差は、通常、10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上であり、ここでシェル用重合体の方が高いT_gである。

【0064】シェル用重合性単量体は、コア粒子の数平均粒径よりも小さい液滴とすることが好ましい。シェル用重合性単量体の液滴の粒径が大きくなると、シェル

が均一に付着できないので、保存性が低下傾向になる。シェル用重合性単量体を小さな液滴とするには、シェル用重合性単量体と水系分散媒体との混合物を、例えば、超音波乳化機などを用いて、微分散処理を行う。得られた水分散液をコア粒子の存在する反応系へ添加することが好ましい。

【0065】シェル用重合性単量体の液滴には、帯電制御剤を存在させることもできる。ここで用いる帯電制御剤としては、前記コアで使用されるものと同じ物が用いられる。帯電制御剤の使用量は、シェル用重合性単量体 100 重量部に対して、通常、0.01~10 重量部、好ましくは 0.1~5 重量部の割合で用いられる。

【0066】シェル用重合性単量体をコア粒子の存在下に重合する具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、又は別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル成分用単量体は反応系中に一括して添加するか、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加することができる。

【0067】(シェル用重合開始剤) シェル用重合性単量体の重合に際して、重合開始剤を添加することができる。特に重合性開始剤として、水溶性のラジカル開始剤を用いると、コア-シェル型重合体粒子を容易に得ることができる。これは、シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体(シェル)を形成しやすくなるからであると考えられる。

【0068】ここで用いる重合開始剤は、コア用重合性単量体の重合に用いることができるものと同様であるが、前述したアゾ系開始剤やクメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組合せなどが好ましい例として挙げることができる。重合開始剤の量は、水系媒体基準で、通常、0.01~1 重量%である。

【0069】本発明の重合トナーにおいて用いられるコア粒子用単量体とシェル用重合性単量体との重量比率は、通常、80/20~99.9/0.1である。シェル用重合性単量体の割合が過小であると、保存性改善効果が小さく、逆に、過大であると、定着温度の低減の改善効果が小さくなる。

【0070】本発明のコア-シェル構造の重合トナーは重合体粒子となるが、その体積平均粒子径が、通常、1~10 μm 、好ましくは 2~9 μm 、より好ましくは 3~8 μm で、粒径分布(体積平均粒子径/個数平均粒子径)が、通常、1.7以下、好ましくは 1.5以下、更に好ましくは 1.3以下の粒径分布がシャープな球形の微粒子である。

【0071】本発明のコア-シェル構造の重合トナーに

において、シェルの平均厚みが、0.001~1.0 μm 、好ましくは 0.003~0.5 μm 更に好ましくは 0.005~0.2 μm であると考えられる。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する。なお、本発明のトナー構造は、コア部のすべてがシェルで覆われている必要はない。重合トナーのコア粒子径、及びシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径及びシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

【0072】このような方法によって製造されるトナー中の離型剤 a の断面形状は、球形で、トナー断面の球形度に対する離型剤 a 断面の球形度比が好ましくは 1.0~1.5であり、1.0~1.3に入るのが特に好ましい。球形度比は 1.5より大きいと離型剤がトナー表面にブリードし易く、流動性、保存性が低下することがある。同様に、離型剤 a 断面形状の最大長径の、同一トナーの最大長の長径に対する比(以下、長径の比という)はトナー長径の 0.7~0.3倍が好ましく、特に好ましくは 0.6~0.4倍である。0.7倍を超えると離型剤 a がトナー表面にブリードし易く、流動性と保存性が低下することがある。ここで球形度比及び長径比は、後述する実施例に記載の方法により測定された値である。

【0073】(外添剤) 必要に応じて、本発明の方法によって製造されるトナーに外添剤を混合することができる。外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル重合体で、シェルがスチレン重合体で形成されたコア-シェル型粒子、コアがスチレン共重合体で、シェルがメタクリル酸エステル重合体で形成されたコア-シェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。また、これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子 100 重量部に対して、通常、0.1~10 重量部、好ましくは 0.2~6 重量部である。

【0074】外添剤は 2 種以上を組み合わせ用いても良い。外添剤を組み合わせ用いる場合には、平均粒子径の異なる 2 種の無機酸化物粒子または有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。外添剤の付着は、通

常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌して行う。

【0075】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部および％は、特に断りのない限り重量基準である。本実施例では、以下の方法で評価した。

【0076】（粒径）粒子の体積平均粒径（ d_v ）及び粒径分布即ち体積平均粒径と平均粒径（ d_p ）の測定値から、その比（ d_v/d_p ）を算出した。トナーのコア粒子径（コア粒径）はマルチサイザー（コールター社製）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径：100 μm 、媒体：イソトンI、濃度10％、測定粒子個数：50000個の条件で行った。離型剤bの体積平均粒径（ d_v ）は、乾燥前の分散液の状態で測定された値であり、この測定はSALD-2000J（島津製作所社製）によって行った。具体的にはスチレン中に分散した離型剤bを超音波洗浄器で3分間分散させ、予めスチレンで満たした、測定用の石英セルに分散させた離型剤を滴下させ、サラダの吸光度で0.1～0.2になるように離型剤の滴下量を調節し、その後レーザーを2秒間照射するという条件で行った。

【0077】（シェル厚み）シェルの厚みが厚ければマルチサイザーや電子顕微鏡で測定が可能であるがシェルの厚みが薄い今回の場合には以下の式を用いて算定した。

$$x = r(1 + s/100\rho)^{1/3} - r \quad (1)$$
但し r ：シェル用重合性単量体を添加前のコア粒径（マルチサイザーの体積粒径： μm ）の半径、 x ：シェル厚み（ μm ）、 s ：シェル用重合性単量体の添加部数（コア単量体100重量部に対し）、 ρ ：シェル樹脂の密度（ここでは1 g/cm^3 として計算した。）

【0078】（トナー断面球形度に対する離型剤a断面の球形度比：球形度比）重合したトナーを水系包埋剤で包埋し、凍結法で超薄切片を作製し、コロジオン膜貼り付きメッシュに切片を載せて、透過型電子顕微鏡を用いて観察する。合計50個のサンプルを観察して、長径（ d_{t1} ）と短径（ d_{ts} ）を測定して、トナー断面の球形度（ d_{t1}/d_{ts} ）を求め、同様に、離型剤a断面の球形度（ d_{l1}/d_{ls} ）を求め、以下の式より、この比の平均値を算出した。

球形度比＝離型剤断面の球形度／トナー断面の球形度＝ $(d_{l1}/d_{ls}) / (d_{t1}/d_{ts})$

【0079】（トナー断面の最長径に対する離型剤a断面の最長径の倍率：長径の比）離型剤aの断面の球形度と同様にして、離型剤aの断面の最長径（ d_{l1} ）と同じトナー（ d_{t1} ）の最長径を測定し、合計50個のサンプルから（ d_{l1}/d_{t1} ）この倍率を算出し、平均

を求めた。

【0080】（吸熱ピーク温度）ASTM D3418-82に準拠して測定した。DSC曲線は、温度速度10℃/分で昇温させたとき測定されるものである。使用した示差走査熱量計は、セイコー電子工業社製「SSC5200」である。

【0081】（加熱減量）離型剤を105℃で1時間乾燥させたときの、乾燥前後の重量差から算出された値を乾燥前の重量で割った値の100分率（単位：％）である。

【0082】（体積固有抵抗）トナーの体積固有抵抗は、誘電体損測定器（商品名：TRS-10型、安藤電気社製）を用い、温度30℃、周波数1kHzの条件下で測定した。

（帯電量）市販のプリンター（8枚機）に現像剤を入れ、1昼夜、23℃、50％相対湿度の環境下に放置後、ハーフトーンの印字パターンを5枚印字し、その後、現像ローラ上の現像剤を吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定した。

【0083】（定着温度）市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（8枚機）の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での現像剤の定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、次式から算出することができる。

定着率（％）＝（ID後／ID前）×100

ここで、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、マクベス社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。この定着試験において、定着率80％に該当する定着ロール温度を現像剤の定着温度とした。

（オフセット温度）定着温度と同様に定着温度を変えて、黒ベタを印字させ、オフセットの発生した時の定着ロール温度をオフセット温度とした。

【0084】（流動性）目開きが各々150 μm 、75 μm 及び45 μm の3種の篩をこの順に上から重ね、一番上の篩上に測定する現像剤を4g精秤して乗せる。次いで、この重ねた3種の篩を、粉体測定機（細川ミクロン社製、商品名「Powder Tester」）を用いて、振動強度4の条件で、15秒間振動した後、各篩上に残った現像剤の重量を測定する。各測定値を以下の

式に入れて、流動性の値を算出する。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を求めた。算出式：

$$a = (150 \mu\text{m 篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100$$

$$b = (75 \mu\text{m 篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.6$$

$$c = (45 \mu\text{m 篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.2$$

$$\text{流動性 (\%)} = 100 - (a + b + c)$$

【0085】（保存性）現像剤を密閉可能な容器に入れて、密閉した後、該容器を55℃の温度に保持した恒温水槽の中に沈める。8時間経過した後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内の現像剤を42メッシュの篩上に移す。この際、容器内での現像剤の凝集構造を破壊しないように、容器内から現像剤を静かに取り出し、かつ、注意深く篩上に移す。この篩を、前記の粉体測定機を用いて、振動強度4.5（目盛）の条件で、30秒間振動した後、篩に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。最初に容器に入れた現像剤の重量に対する凝集現像剤の重量の割合（重量%）を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

【0086】（環境依存性）前述の改造プリンターを用いて、35℃×80RH%（H/H）環境および10℃×20RH%（L/L）の各環境下で初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した非画像部のカブリが10%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準で現像剤による画質の環境依存性を評価した。

○：上記画質を維持できる連続印字枚数が10000以上、

△：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000以上、10000未満、

×：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000未満。

【0087】（耐久性）前述の改造プリンターで、23℃×50RH%室温環境下で、初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で測定した印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した非画像部のカブリが10%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準で現像剤による画質の耐久性を評価した。

○：上記画質を維持できる連続印字枚数が10000以上、

△：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000以上、10000未満、

×：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000未満。

【0088】 [参考例1] ジャケット付き反応容器に水

100部を入れ、離型材料（天然ガス系フィッシャートロブシュワックス、シェル・MDS社製、商品名「FT-100」）を20部とポリオキシエチレン（20）セチルエーテル3部を添加し、窒素下で130℃まで加温、ホモミキサーで強制的に攪拌してエマルジョン化した。体積平均粒径（dv）を測定した結果、0.45μmであった。この離型材料を急速に冷却後、減圧乾燥機に入れ、35℃減圧条件で、脱水、乾燥して離型剤b-1を得た。

【0089】 [参考例2] 参考例1のうちで、離型材料として「FT-100」の代わりに三洋化成工業の離型材料「ビスコール660P」（商品名）を160℃でエマルジョン化し、その後、乾燥して離型剤b-2とした。この離型材料のエマルジョン状態での体積平均粒径（dv）は0.44μmであった。

【0090】 [参考例3] 離型剤をマイクロクリスタリンワックス（日本精蠟社製、商品名「Hi-Mic-3090」）4部を125℃でエマルジョン化し、その後、乾燥して離型剤b-3を得た。この離型材料のエマルジョン状態での体積平均粒径（dv）は0.45μmであった。

【0091】 [実施例1] スチレン80.5部及びn-ブチルアクリレート19.5部からなるコア用単量体（得られる共重合体の計算Tg=55℃）と、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）7部、帯電制御剤（保土ケ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」）1部、ジビニルベンゼン0.3部、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg=94℃）0.5部、ペンタエリスリトールテトラミリスレート（30℃での上記コア用重合性単量体100gに対する溶解量（以下、溶解度という）は10g以上である）15部と参考例1で得た離型剤b-1、2部をそれぞれ添加、混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。コア用重合性単量体組成物の調製はすべて室温で行った。

【0092】 他方、室温で、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）5.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。この分散液の調製はすべて室温で行った。上記コロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器（日機装社製）で測定したところ、粒径は、D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.36μmで、D90（個数粒径分布の90%累積値）が0.80μmであった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ=0.12~704μm、測定時間=30秒、媒体=イオン交換水の条件で行った。

【0093】 上記により得られた水酸化マグネシウムコ

ロイド分散液に、室温で、上記コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤として α -ブチルパーオキシネオデカノエート

(日本油脂社製、商品名「パーブチルND」) 6部添加後、エバマイルダー(荏原製作所社製、商品名「MDN303V型」)を用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した10Lの反応器に入れ、60℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達したときに、10

サンプリングし、コアの粒径を測定した。この結果、体積平均粒径(d_v)は6.4 μ mであり、体積平均粒径(d_v)/個数平均粒径(d_p)は1.28であった。次に、室温で、メチルメタクリレート(計算 $T_g=105^\circ\text{C}$) 3部と水30部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、得られた液滴を1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に濃度3%で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定したところ、D90が1.6 μ mであった。前記シェル用重合性単量体及び水溶性開始剤(三菱ガス化学社製、過硫酸アンモニウム) 0.3部を蒸留水65部に溶解し、これを反応器に入れ、4時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5のトナー粒子の水分散液を得た。

【0094】上記により得たコアシェル型重合体粒子の水分散液を、室温で、攪拌しながら、硫酸により系のpHを4以下にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で、数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で一昼夜乾燥を行い、重合体粒子を得た。

【0095】この重合トナーは体積平均粒径(d_v)は6.5 μ mであり、体積平均粒径(d_v)/個数平均粒径(d_p)は1.30であった。またシェル用重合性単量体量とコア粒径から算定したシェル厚は0.03 μ mで、球形度比 r_{tl}/r_{ts} は1.2、DSC測定では

63℃の吸熱ピークが現れた。

【0096】上記により得られたコアシェル型重合体粒子100部に、室温で、疎水化処理したコロイダルシリカ(日本アエロジル社製、商品名「R-202」)

0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して重合トナーを調製した。このようにして得られた重合トナーの体積固有抵抗を測定したところ、11.310 $\text{g}\cdot\Omega\cdot\text{cm}$ であった。上記により得られた重合トナーを用いて定着温度を測定したところ125℃であった。また、このトナーの保存性、流動性は、非常に良好であった。結果を表1に示した。その他の画像評価では、画像濃度が高く、カブリ、ムラの無い、解像度の極めて良好な画像が得られた。

【0097】[実施例2] 実施例1において、使用したペンタエリスリトールテトラミリステートをペンタエリスリトールテトラパルミテート(溶解度は10g以上、吸熱ピークは65℃。)に代えた他は、実施例1と同様にして重合体粒子及びトナーを得た。その結果を表1に示す。

20 【0098】[実施例3] 実施例1において、使用したペンタエリスリトールテトラミリステートをペンタエリスリトールテトララウレート(溶解度は10g以上、吸熱ピークは53℃。)に、重合開始剤を1, 1', 3, 3'-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート(日本油脂社製、商品名「パーオクタND」)に、重合温度を50℃に代えた他は実施例1と同様にして重合体粒子及びトナーを得た。得られた重合体粒子及びトナーの評価結果を表1に示す。

30 【0099】[比較例1] 実施例1において、使用したペンタエリスリトールテトラミリステートを、予めスチレン中でビーズミルを用いて湿式粉碎した数平均分子量2200の低分子量ポリプロピレン(溶解度は1g未満、吸熱ピークは65℃。)に代えた他は同様にして重合体粒子及びトナーを得た。得られた重合体粒子及びトナーの評価結果を表1に示す。

【0100】

【表1】

(表 1)

	実施例			比較例
	1	2	3	1
コア粒子粒径	6.4 μm	6.6 μm	6.4 μm	6.5 μm
シェル厚み	0.03 μm	0.03 μm	0.03 μm	0.03 μm
離型剤a				
種	a-1	a-2	a-3	—
量(部)	15	15	15	
球形度比	1.2	1.3	1.2	
長径の比	0.6	0.6	0.5	
吸熱ピーク	63°C	65°C	53	
離型剤種	—	—	—	低分子量ポリブタジエン
量(部)				15
離型剤b				
離型材料種	b-1	b-1	b-1	b-1
量(部)	2	2	2	2
加熱減量	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%
トナー評価				
dv(μm)	6.5	6.7	6.5	6.6
dv/dp	1.30	1.28	1.26	1.24
体積抵抗	11.3	11.4	11.3	11.4
log $\Omega \cdot \text{cm}$				
帯電量	-35	-37	-33	-38
$\mu\text{C/g}$				
定着温度	125°C	130°C	120°C	150°C
オフセット温度	200°C	200°C	200°C	210°C
保存性(%)	2	1	4	6
流動性(%)	64	68	60	38
画質				
(H/H)	○	○	○	△
(L/L)	○	○	○	○
耐久性	○	○	○	×

離型剤aの欄 a-1: ペンタエリスリトールテトラミリステート

a-2: ペンタエリスリトールテトラパルミテート

a-3: ペンタエリスリトールテトララウレート

離型剤bの欄 b-1: 天然ガス系フィッシュアットロップシュワックス
商品名「FT-100」シェル・MDS社製

【0101】〔実施例4〕実施例1において、使用した離型剤b-1の代わりに参考例2で得たb-2を用いたこと以外は実施例1と同様にしてトナーを製造し、評価した。結果を表2に示す。

【0102】〔実施例5〕実施例1において、使用した離型剤b-1の代わりにb-2を用い、ペンタエリスリトールテトラミリステートの量を10部に代えた他は、実施例4と同様の方法によってトナーを製造し、評価した。結果を表2に示す。

【0103】〔実施例6〕実施例1において、使用した離型剤b-1の代わりにb-2を用い、ペンタエリスリトールテトラミリステートの料を20部に代えた他は、実施例4と同様の方法によってトナーを製造し、評価した。結果を表2に示す。

【0104】〔比較例2〕離型剤a-1の代わりに、エ

マルジヨン化などの処理をしていないパラフィンワックス、300部をスチレン2700部に混合した分散液をウイリーA、バコフェン社製のダイノームル（「KDL-PILOT」、内容量1.4リットル）を用いて6時間粉砕し、体積平均粒径が2.7 μm （粒径分布Dv/Dp=6.8）になったものを15部になるように用いた以外は実施例4と同様にトナーを製造し、評価した。この結果、定着温度は140°C、オフセット温度が210°Cで定着マージンは問題なかったが、その画像評価結果は、初期は問題が無いが、3千枚印字後、離型剤によるブレードフィルミングによる白筋が発生し、実用に耐え得ないものであった。結果を表2に示す。

【0105】

【表2】

(表 2)

	実施例			比較例
	4	5	6	2
コア粒子粒径	6.3 μm	6.6 μm	6.6 μm	6.5 μm
シェル厚み	0.03 μm	0.03 μm	0.03 μm	0.03 μm
離型剤a				
種	a-1	a-1	a-1	
量(部)	15	10	20	—
球形度比	1.2	1.3	1.2	
長径の比	0.6	0.6	0.5	
吸熱ピーク	63	63	63	
離型剤				
種	—	—	—	パラフィンワックス
量(部)				15
離型剤b				
離型材料種	b-2	b-2	b-2	b-2
量(部)	2	2	2	2
加熱減量	0.2	0.2	0.2	0.2
トナー評価				
dv(μm)	6.4	6.7	6.5	6.6
dv/dp	1.24	1.27	1.23	1.36
体積抵抗	11.3	11.2	11.4	11.1
$\log \Omega \cdot \text{cm}$				
帯電量	-34	-32	-36	-26
$\mu\text{C/g}$				
定着温度	120	115	125	140
オフセット温度	220	210	210	210
保存性(%)	4	6	2	20
流動性(%)	62	60	64	42
画質				
(H/H)	○	○	○	△
(L/L)	○	○	○	○
耐久性	○	○	○	x

離型剤aの欄 a-1:ペンタエリスリトールテトラミリストート

離型剤bの欄 b-2:低分子量ポリプロピレンワックス

商品名「ビスコール660P」三洋化成工業社製

【0106】[実施例7] 実施例1において、使用した離型剤b-1の代わりにb-3を4部用いたこと以外は実施例1と同様にしてトナーを製造し、評価した。結果を表3に示す。

【0107】[実施例8] 実施例2において、使用した離型剤b-1の代わりにb-3を1部用いたこと以外は実施例1と同様にしてトナーを製造し、評価した。結果を表3に示す。

【0108】[比較例3] 離型剤a-1の代わりに、エマルジョン化などの処理をしてないビスコール660Pを実施例1と同様にして粉碎したが10 μm と粒径が大きく実際に用いることはできなかった。この結果は表3に示す。

【0109】[実施例9] カーボンブラック7部の代わりに、イエロー顔料(クラリアント社製、商品名「toner yellow HG VP2155」)5部、また帯電制御剤(保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」)1部の代わりに、極性樹脂(モノマー組成:スチレン87部、ブチルアクリレート10部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3部、重量平均分子量:21000)1部用いた他は実施例1と同様に実施してトナーを製造し、評価した。結果は表3に示す。

【0110】

【表3】

(表 3)

	実施例		比較例	実施例
	7	8	3	9
コア粒子粒径	6.4 μm	6.6 μm	6.7 μm	6.5 μm
シェル厚み	0.03 μm	0.03 μm	0.03 μm	0.03 μm
離型剤a				
種	a-1	a-2		a-1
量(部)	15	15	—	15
球形度比	1.3	1.2		1.3
長径の比	0.6	0.6		0.6
吸熱ピーク	63	65		63
離型剤				
種	—	—	660P	—
量(部)			15	
離型剤b				
離型材料種	b-3	b-3	b-3	b-1
量(部)	4	1	2	2
加熱減量	0.5	0.5	0.5	0.3
トナー評価				
dv(μm)	6.5	6.7	—	6.6
dv/dp	1.24	1.26	—	1.27
体積抵抗	11.3	11.3	—	11.6
$\log \Omega \cdot \text{cm}$				
帯電量	-34	-36	—	-40
$\mu\text{C/g}$				
定着温度	120°C	125°C	—	120°C
オフセット温度	190°C	180°C	—	200°C
保存性(%)	8	4	—	6
流動性(%)	66	65	—	68
画質				
(H/H)	○	○	—	○
(L/L)	○	○	—	○
耐久性	○	○	—	○

離型剤aの欄 a-1:ペンタエリスリトールテトラミリステート
a-2:ペンタエリスリトールテトラパルミテート
離型剤bの欄 b-1:天然ガス系フィッシャートロップシュワックス
商品名「FT-100」シェル・MDS社製
b-3:マイクロクリスタリンワックス
商品名「Hi-Mic-3090」日本精蠟社製
離型剤の欄 660P:商品名「ビスコール660P」

【0111】[比較例4] 離型剤b-1の代わりに、参考例1で用いた離型材料「FT-100」(シェル・MDS社製、天然ガス系フィッシャートロップシュワックス)を乾燥処理しないで、コア用重合性単量体100部に直接20部(ワックス2部、水18部)添加し、その後ジビニルベンゼンやカーボンブラック等のトナー用の配合剤を添加した他は実施例1と同様に実施した。結果は表4に示す。

【0112】[比較例5] 離型剤b-2の代わりに、参考例2で用いた離型材料「ビスコール660P」(三洋化成工業社製、低分子量ポリプロピレンワックス)を乾燥処理しないで、コア用重合性単量体100部に直接20部(ワックス2部、水18部)添加し、その後ジビニ

ルベンゼンやカーボンブラック等のトナー用の配合剤を添加した他は実施例2と同様に実施した。結果は表4に示す。

【0113】[比較例6] 離型剤b-3の代わりに、参考例3で用いた離型材料「Hi-Mic-3090」

(日本精蠟社製、マイクロクリスタリンワックス)を乾燥処理しないで、コア用重合性単量体100部に直接10部(ワックス2部、水18部)添加し、その後ジビニルベンゼンやカーボンブラック等のトナー用の配合剤を添加した他は実施例3と同様に実施した。結果は表4に示す。

【0114】

【表4】

(表 4)

	比較例		
	4	5	6
コア粒子粒径	7.6 μm	8.2 μm	7.2 μm
シェル厚み	0.04 μm	0.04 μm	0.04 μm
離型剤a			
種	a-1	a-2	a-3
量(部)	15	15	15
球形度比	1.3	1.3	1.4
長径の比	0.6	0.6	0.7
吸熱ピーク	63	65	53
離型剤			
種	FT-100	660P	3090
量(部)	2	2	2
トナー評価			
dv(μm)	7.8	8.4	7.3
dv/dp	1.48	1.53	1.36
体積抵抗 $\log \Omega \cdot \text{cm}$	11.2	11.1	11.2
帯電量 $\mu\text{C/g}$	-33	-31	-35
定着温度	120°C	125°C	115°C
オフセット温度	180°C	200°C	170°C
保存性(%)	14	20	12
流動性(%)	48	42	52
画質			
(H/H)	○	○	○
(L/L)	○	○	○
耐久性	x	x	x

離型剤aの欄 a-1 : ペンタエリスリトールテトラミリスレート
a-2 : ペンタエリスリトールテトラパルミテート
a-3 : ペンタエリスリトールテトララウレート
離型剤の欄 FT-100 : 商品名「FT-100」
660P : 商品名「ビスコール660P」
3090 : 商品名「Hi-Mic-3090」

【0115】以上の実施例及び比較例から判るように、
画像評価では、任意の離型剤を組み合わせることによっ
て画像濃度が高く、カブリ、ムラの無い、解像度の極め
て良好な画像が得られた。

【0116】

【発明の効果】本発明の重合トナーは、低い定着温度と
良好な耐オフセット性を有し、しかも保存性に優れてお
り、高速印刷用画像形成装置に好適に使用できる。